

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 c, 11/18

C 07 c, 11/16

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 o, 19/01

10

11

Offenlegungsschrift 2 412 191

21

Aktenzeichen: P 24 12 191.3

22

Anmeldetag: 14. März 1974

43

Offenlegungstag: 19. September 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 16. März 1973

33

Land: Frankreich

31

Aktenzeichen: 7309656

54

Bezeichnung: Verfahren zur Reinigung des Butadien und des Isopren durch selektive Hydrierung der darin enthaltenen acetylenischen Verunreinigungen
~~VERUNREINIGUNGEN~~

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

*

71

Anmelder: Institut Francais du Petrole, Rueil-Malmeison, Hauts-de-Seine (Frankreich)

Vertreter gem. § 16 PatG: Ratzel, G., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 6800 Mannheim

72

Als Erfinder benannt: Martino, Germain, Poissy; Stern, Robert, Marly le Roi; Cosyns, Jean, Nanterre (Frankreich)

Vgl. Ber. d. 48/74

DI 2412191

DR. GERHARD RATZEL

PATENTANWALT

7689

68 MANNHEIM 1, den 25.2.74

Seckenheimer Str.36a, Tel.(0621) 408315

Postscheckkonto: Frankfurt/M. Nr. 6293

Bank. Deutsche Bank Mannheim Nr. 72/00000

Telegr.-Code: Gerpat

2412191

INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE

1 & 4 Avenue de Bois-Préau

92502 - RUEIL-MALMAISON/Frankreich

Verfahren zur Reinigung des Butadien und des Isopren durch
s-elektive Hydrierung der darin enthaltenen acetylenischen
Verunreinigungen

Es ist bekannt, daß das Butadien und das Isopren, vor allem wenn sie durch Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen gewonnen werden, acetylenische Kohlenwasserstoffe enthalten, die eine besonders unwillkommene Art von Verunreinigung darstellen.

Bei den am häufigsten eingesetzten Verfahren zur Entfernung der Acetylene bei der Reinigung des Butadien und des Isopren werden sehr kostspielige extraktive Destillationen verwendet. Ferner ist vorgeschlagen worden, eine selektive Hydrierung - hauptsächlich der C₄-Fraktion - in Gegenwart von Katalysatoren aus Edelmetallen wie Palladium vorzunehmen. Der Nachteil bei dieser Technik besteht in einem erheblichen Verlust an Butadien. Der gleiche Nachteil tritt auf, wenn man andere Katalysatoren, z.B. Eisen, Kobalt oder Nickel, verwendet.

409838/1049

Man hat nunmehr festgestellt, daß man bei Anwesenheit von Cyclopentadien in der Charge überraschenderweise erheblich bessere Selektivitäten erhält und daß diese Wirkung bei Katalysatoren auf der Grundlage von Nichtedelmetallen besonders ausgeprägt ist. Bei Edelmetallen dagegen ist die Wirkung wenig ausgeprägt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Wasserstoff mit einer verunreinigtes Butadien und/oder Isopren (z.B. als C_4 - und/oder C_5 -Fraktion) und Cyclopentadien enthaltenden flüssigen Phase in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators bei einer Temperatur unterhalb $80^{\circ}C$ in Kontakt gebracht. Die bevorzugten Temperaturen liegen zwischen 10 und $50^{\circ}C$.

Die C_4 - und C_5 -Fraktionen können aus irgendeinem beliebigen Pyrolyseverfahren bei hoher Temperatur stammen, mit denen olefinische, diolefinische und acetylenische Verbindungen gewonnen werden, und insbesondere aus der Wasserdampfkrackung, mit der ungesättigte Verbindungen wie Butadien, Isopren und Cyclopentadien in großen Mengen sowie acetylenische Verbindungen in kleinen Mengen hergestellt werden. Die letzteren sind für die petrochemischen Weiterverwendungen unerwünscht: Bei der Polymerisation z.B. müssen sie auf ein Niveau von einigen -zig ppm zurückgeführt werden.

Die partiellen Wasserstoffdrücke liegen gewöhnlich zwischen $0,2$ und 70 Bar, vorzugsweise zwischen $0,5$ und 20 Bar, und müssen groß genug sein, um die zu hydrierenden Verbindungen in flüssiger Phase zu halten.

Man kann nach Belieben Lösungsmittel einsetzen. Die Lösungsmittel, die entweder als Verdünnungsmittel oder als stationäre Phase verwendet werden können, wenn man mit homogenen oder in der flüssigen Phase dispergierten Katalysatoren arbeitet, sind vorzugsweise die Kohlenwasserstoffe mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen wie z.B. Benzol, Toluol, C tan oder Dekalin.

Man kann entweder eine C_5 -Fraktion allein hydrieren, vorausgesetzt daß sie Cyclopentadien enthält, oder eine C_4 -Fraktion, der Cyclopentadien zugesetzt worden ist; man kann aber auch gemäß der bevorzugten Ausführungsart der Erfindung eine C_4 -Fraktion, der eine Cyclopentadien enthaltende C_5 -Fraktion zugesetzt worden ist, oder direkt eine aus der Destillation eines Pyrolyseabströmungsproduktes stammende C_4+C_5 -Fraktion behandeln.

Die Cyclopentadienmenge stellt gewöhnlich das 0,1- bis 10-fache Gewicht des Butadien und/oder Isopren dar. Bei C_4 - und/oder C_5 -Fraktionen der Pyrolyse kann der Cyclopentadienanteil in der Charge zwischen 1 und 40 Gew.% liegen; vorzugsweise liegt er oberhalb 5%.

Bei einem zu niedrigen Gehalt an Cyclopentadien wird nämlich der gewünschte selektivierende Effekt nicht erzielt, und ein zu hoher Gehalt ist aus wirtschaftlicher Sicht nicht interessant.

Wie bereits vorstehend erwähnt, muß die Umsetzungstemperatur gemäßigt sein. Oberhalb 50°C und insbesondere oberhalb 80°C neigt das Cyclopentadien nämlich zur Polymerisation und vermindert die Aktivität des Katalysators.

Die Katalysatoren, die gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, können in der flüssigen Phase löslich oder dispergiert sein oder mittels herkömmlicher Verfahren auf mineralische oder organische Träger aufgebracht werden.

Die verwendbaren Metalle sind die der Gruppen IV_A , V_A , VI_A , VII_A und $VIII$ (Nichtedelmetalle) und vorzugsweise Eisen, Kobalt und/oder Molybdän.

Diese Metalle werden vorzugsweise als Carboxylate und insbesondere als solche verwendet, die 5 bis 20 Kohlenstoffatome pro Carboxylatgruppe enthalten.

Die bevorzugten Reduktionsmittel entsprechen der Formel $Al R_3$, wobei jede Gruppe R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sein kann.

Das Atomverhältnis Al/Metall liegt vorzugsweise zwischen 1 und 20.

Bei den so erhaltenen Katalysatoren kann nicht genau angegeben werden, ob das katalytische Metall im Metallzustand oder als Salz oder teilweise reduzierte Komplexverbindung vorliegt.

Bei Verwendung eines Katalysators auf einem Träger beträgt der Gehalt an aktivem Element, berechnet in Metall, z.B. Co, Fe oder Mo, 0,1 bis 10 Gew.-%.

Die Katalysatoren können z.B. mittels der nachstehend aufgeführten verschiedenen Verfahren hergestellt werden:

- 1) Man kann einen in den Kohlenwasserstoffen löslichen oder fein dispergierten Katalysator durch Umsetzung eines Salzes eines Übergangsmetalls mit einem Metallhydrid oder einem metallorganischen Reduktionsmittel wie einer organischen Magnesiumverbindung, einer organischen Lithiumverbindung, einer organischen Natriumverbindung oder einer organischen Aluminiumverbindung erhalten.
- 2) Die nach der Technik 1 erhaltenen Katalysatoren können auf organischen oder mineralischen Trägern wie Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid aufgebracht werden.
- 3) Der Katalysator kann auch durch Imprägnieren eines Trägers mittels einer Lösung eines organischen Salzes eines Übergangsmetalls in einem Kohlenwasserstoff erhalten werden, mit nachfolgender Trocknung und Reduktion durch Wasserstoff oder durch metallorganische Reduktionsmittel oder Hydride.

4) Ein anderes Verfahren besteht darin, einen Träger mittels einer wässrigen Lösung eines Salzes eines Übergangsmetalls zu imprägnieren, zu trocknen und/oder zu kalzinieren und entweder mit Wasserstoff oder mit einem metallorganischen Reduktionsmittel oder einem Hydrid zu reduzieren. ..

Die vorstehend genannten Methoden werden informationshalber aufgeführt, auf die die Erfindung jedoch nicht beschränkt ist.

Die Verfahren zur Durchführung richten sich nach den verschiedenen Katalysatoren, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können:

1) Für die löslichen Katalysatoren bevorzugt man ein schweres Lösungsmittel, wie eines der weiter oben genannten, als stationäre Phase, und zieht die Produkte in Dampfphase ab.

2) Für die festen Katalysatoren bevorzugt man einen röhrenförmigen Reaktionsbehälter. Man erhält dann den Trägerkatalysator, indem man eine homogene Katalysatorlösung auf den zuvor in Stellung gebrachten Träger leitet. Die Reduktionen durch Wasserstoff, metallorganische Reduktionsmittel oder die Hydride erfolgen in der Einheit.

Das Molverhältnis des Wasserstoffs zu den vorhandenen Acetylenverbindungen kann zwischen 1 und 1 000 und vorzugsweise zwischen 2 und 50 liegen.

Die Durchflußgeschwindigkeiten richten sich nach den Leistungen, die man erzielen will.

Wie auch die Durchführungsart sein mag: Man erhält ein Abströmungsprodukt, das im allgemeinen weniger als 100 ppm Acetylene bei einem unerheblichen Verlust an Diolefinen enthält.

Die nachstehenden Beispiele, auf die die Erfindung nicht beschränkt ist, dienen der Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Dieses Beispiel wird vergleichshalber angeführt. In einen Reaktor von 100 cm^3 leitet man 50 cm^3 einer 10 Vol.-% Isopren und 1 Vol.-% 2-Butin enthaltenden Benzollösung. Man hält die Temperatur auf 20°C und führt 5 cm^3 einer Lösung eines durch Umsetzung von 0,35 Millimol Eisenstearat und 1,4 Millimol Triäthylaluminium erhaltenen Katalysators in Benzol zu. Man erhöht den Wasserstoffdruck auf 2 Bar und rührt.

Nach 20 Minuten zieht man 1 cm^3 Flüssigkeit ab und analysiert diese. Das 2-Butin ist zu 95% verschwunden, und das Verhältnis Methylbutene/Butene, das den Verbrauch an Isopren angibt, beträgt 2,05. Nach 30 Minuten ist das Butin vollkommen aufgebraucht, und das Verhältnis Methylbutene/Butene beträgt 2,3.

Beispiel 2

Man wiederholt Beispiel 1, indem man 5 cm^3 Benzol durch 5 cm^3 Cyclopentadien ersetzt. Die Analyse des Abströmungsproduktes nach 5 Stunden Umsetzung zeigt, daß das Butin verschwunden ist und das Verhältnis Methylbutene/Butene 0,18 beträgt. Das Cyclopentadien ist nicht aufgebraucht worden.

Beispiele 3 bis 8

Man wiederholt Beispiel 2, ändert jedoch die Art des Übergangsmetalls.

<u>Beispiel</u>	<u>Metall</u>	<u>Dauer in Minuten</u>	<u>Umwandlg. des</u> <u>2-Butin</u>	<u>Methylbutene/</u> <u>Butene</u>
3	Ni(1)	4	95	2,5
4	Co(1)	10	98	1
5	Pd(2)	5	90	10
6	Mo(1)	300	> 99	0,47
7	Mn(3)	200	25	0,25
8	Cr(1)	300	31	0,23

(1): Stearat, (2): Acetylacetonat, (3): Octanoat.

In den Beispielen 4, 6, 7 und 8 wird das Cyclopentadien zu einem sehr geringen Anteil hydriert. In den Beispielen 3 und vor allem 5 wird das Cyclopentadien zu einem größeren Anteil hydriert.

Das vorstehende Beispiel 5 zeigt, daß die Selektivität mit Palladium sehr mäßig ist.

Beispiel 9

Man wiederholt Beispiel 2, jedoch mit einem Wasserstoffdruck von 10 Bar. Nach 1 Stunde Umsetzung stoppt man ab und analysiert. Die Umwandlung des 2-Butin liegt oberhalb 99%, und das Verhältnis Methylbutene/Butene beträgt 0,23.

Beispiel 10

In einen röhrenförmigen Reaktor gibt man unter Argon 5 g Katalysator, den man dadurch erhalten hat, daß man 5 g Siliciumdioxid mit einer Benzollösung, die die Produkte der Umsetzung von 0,35 Millimol Eisenstearat und 1,4 Millimol Triäthylaluminium enthält, imprägniert und danach unter Vakuum trocknet. Auf diesen Katalysator leitet man 50 cm³/h einer Benzollösung, die 10 Vol.% Isopren, 10 Vol.% Cyclopentadien und 10 Vol.% 2-Butin enthält, und einen Durchsatz von 1 l/h Wasserstoff unter einem Gesamtdruck von 10 Bar und bei einer Temperatur von 20°C. Die Analyse des Abströmungsproduktes zeigt eine Umwandlung des 2-Butin von 95% und ein Verhältnis Methylbutene/Butene von 0,2 an.

Beispiel 11

Man wiederholt Beispiel 10, jedoch mit 5 g Katalysator, der 2% Eisen enthält und durch Imprägnieren von Siliciumdioxid mittels Eisennitrat in wässrigem Medium, Kalzinieren und Reduktion unter Wasserstoffstrom bei 400°C erhalten wurde. Die Analyse des Abströmungsproduktes zeigt, daß die Umwandlung des 2-Butin viel schwächer ist (= 70%), daß jedoch die Selektivität, ausgedrückt in Methylbutene/Butene, 0,2 beträgt.

Beispiel 12

In einen Reaktor von 100 cm³ leitet man 50 cm³ einer C₅-Fraktion

aus der Wasserdampfkrackung, die 25 Vol.% Isopren, 30 Vol.% Cyclopentadien und 0,5 Vol.% Acetylene enthält; der Rest besteht aus gesättigten, olefinischen Kohlenwasserstoffen und anderen Diolefinen. Man setzt 5 cm³ einer Lösung aus dem Umsetzungsprodukt von 1 Millimol Eisenstearat und 3,5 Millimol Triisobutylaluminium in Dekalin zu. Man stellt die Temperatur auf 20°C ein, und nach Druckerhöhung auf 10 Bar rührt man. Nach 2 Stunden hält man die Reaktion an und analysiert die flüssige Phase. Die Gesamtmenge der verbliebenen Acetylene liegt unterhalb 100 ppm. Das Cyclopentadien ist nicht umgewandelt worden, und das restliche Isopren stellt 24,5% des Abströmungsproduktes dar.

Beispiel 13

Zum Vergleich hat man mit dem selben Katalysator und unter den gleichen Bedingungen eine Hydrierung einer C₄-Fraktion der Dampfkrackung vorgenommen, die Butan, Butene, 35% (in Vol.) Butadien und 0,7% verschiedener Acetylene enthält. Nach 0,1 Stunden Umsetzung ergibt die Analyse 200 ppm restlicher Acetylene und 30,2 % Butadien. Man stellt also fest, daß die Selektivität bei Abwesenheit von Cyclopentadien schlecht ist.

Beispiel 14

Man mischt die C₄- und die C₅-Fraktion so, daß man 15% Cyclopentadien, 0,6% Acetylene, 12,5% Isopren und 17,5% Butadien hat. Man arbeitet unter den Bedingungen von Beispiel 12 und erhält nach 1 Stunde Umsetzung die folgende Analyse:

Acetylene	< 100 ppm
Cyclopentadien.....	15 %
Isopren	12,35 %
Butadien	17,05 %

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Reinigung von acetylenische Verunreinigungen enthaltendem Butadien und/oder Isopren, wobei man Wasserstoff mit einer das genannte Butadien und/oder Isopren enthaltenden flüssigen Phase in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, der mindestens ein Nichtedelmetall einer der Gruppen IV_A bis VII_A oder VIII enthält, in Kontakt bringt, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssige Phase auch Cyclopentadien enthält und daß man bei einer Temperatur unterhalb 80°C arbeitet.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Temperatur 10 bis 50°C und der Wasserstoffdruck 0,2 bis 70 Bar beträgt.
- 3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Katalysator dadurch erhalten wird, daß man mindestens eine Verbindung eines Nichtedelmetalls einer der Gruppen IV_A bis VII_A oder VIII mit einem Metallhydrid oder einer metallorganischen Verbindung umsetzt.
- 4) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Katalysator Eisen enthält.
- 5) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Katalysator Molybdän enthält.
- 6) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Katalysator Kobalt enthält.
- 7) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die flüssige Phase eine C₅-Fraktion der Pyrolyse ist.
- 8) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die flüssige Phase ein Gemisch aus einer C₄- und einer C₅-Fraktion der Pyrolyse ist.

- 9) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Cyclopentadienmenge in der flüssigen Phase das 0,1- bis 10-fache Gewicht des Isopren oder Butadien darstellt.
- 10) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Cyclopentadienmenge in der flüssigen Phase zwischen 1 und 40 Gew.% liegt.
- 11) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Cyclopentadienmenge in der flüssigen Phase zwischen 5 und 40 Gew.% liegt.
- 12) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der Katalysator in der flüssigen Phase löslich ist.
- 13) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der Katalysator fest und in einem festen Bett angeordnet ist.
- 14) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis H_2 /Acetylene zwischen 1 und 1000 liegt.

From: Zlata Grenoble
To: Gary Gildert
Date: June 23, 1999

Translation of IFP Patent No. 2412191 from German

sept 74

IFP:

Purification of Butadiene and Isoprene by selective hydrogenation of acetylenic impurities found in these streams.

Butadiene and Isoprene, especially when obtained by hydrocarbon pyrolysis, are known to contain undesired acetylenic impurities.

The most frequently used process for acetylene removal during butadiene and isoprene purification uses very expensive extractive distillations. It has been suggested to carry out selective hydrogenation – in particular of the C4 fraction – in the presence of noble catalysts i.e. palladium. The disadvantage of this technique is significant butadiene loss. Other catalysts, i.e. iron, cobalt or nickel, show similar negative effects.

It has been found that the presence of cyclopentadiene in the feed improves selectivity, which is even more enhanced with catalysts based on non-noble metals, whereas noble metal catalysts show less of selectivity improvements.

The process referred to in this patent brings hydrogen into contact with a liquid phase containing impure butadiene and/or isoprene (i.e. as C4 or C5 fraction) as well as cyclopentadiene in the presence of a hydrogenation catalyst at temperatures below 80 °C. The preferred temperature range is between 0 and 50 °C.

The C4 and C5 fractions may be the product stream from any high-temperature pyrolysis process which produces olefinic, diolefinic and acetylenic compounds, and in particular from the steam cracking process which yields high amounts of unsaturated compounds i.e. butadiene, isoprene and cyclopentadiene and small amounts of acetylenes. The latter are not desired in further petrochemical processes: Their levels need to be kept in the low ppm concentration range for polymerization processes.

Hydrogen partial pressures lie usually in the range of 0.2 to 70 bar, preferably between 0.5 and 20 bar, and need to be high enough to keep the compounds to be hydrogenated in the liquid phase.

Solvents may be used in the process if desired. They may either be used as diluents or as a stationary phase if homogeneous or in the liquid phase dispersed catalysts are employed. Preferred solvents are those with more than five carbon atoms, i.e. benzene, toluene, cetane or decalin.

C5 fractions can be hydrogenated without spiking if they contain cyclopentadiene; a C4 fraction requires addition of cyclopentadiene; it is also possible, in accordance with the patented process, to treat a C4 fraction in combination with a C5 fraction that contains cyclopentadiene or a C4/C5 mixture coming directly from a pyrolysis stream distillation.

Cyclopentadiene concentrations are usually in the range of 0.1 to 10 times as high as those of butadiene and/or isoprene. Cyclopentadiene concentrations in the feed may be between 1 and 40 wt% for C4 and/or C5 pyrolysis fractions, preferable above 5wt%.

Too low concentrations do not provide the desired selectivity and too high concentrations are economically not of interest.

The conversion temperature should be moderate as already mentioned before. Above 50°C and in particular above 80°C, cyclopentadiene tends to polymerize and reduce catalyst activity.

The catalysts, as described for this invention may be dissolved or dispersed in the liquid phase or may be applied on inorganic or organic supports, using conventional supporting techniques.

Metals from Groups IV_A, V_A, VI_A, VII_A and VIII (non-noble metals) and preferably Iron, Cobalt and/or Molybdenum may be used.

These metals are preferably used as carboxylates and in particular as those which contain 5 to 20 carbon atoms per carboxylate group.

Preferred reducing agents correspond to the formula Al R₃ where R may be hydrogen or an alkyl group of one to six carbons.

The atomic ratio Al/metal lies preferably between 1 and 20.

It is not possible to say whether the catalytic metals in these catalysts are present as metals, salts or as partially reduced complexes.

A catalyst on a support contains an amount of active element, calculated as metal, i.e. Co, Fe or Mo, of 0.1 to 10 wt%.

The catalysts may be manufactured using the following methods:

- 1) It is possible to obtain a catalyst soluble in hydrocarbons or a finely dispersed catalyst by reaction of a transition metal salt with a metalhydride or with an organometallic

reducing agent, i.e. an organic magnesium complex, an organic lithium complex, an organic sodium complex or an organic aluminium complex.

- 2) Catalysts obtained via technique (1) may be coated onto organic or inorganic supports, i.e. silicon dioxide or aluminum oxide.
- 3) The catalyst may also be obtained by impregnating a support with a solution of an organic salt of a transition metal in a hydrocarbon solvent and subsequent drying and hydrogen reduction or by organometallic reducing agents and hydrides.
- 4) Another process consists of impregnating a support with an aqueous solution of a transition metal salt, drying and/or calcinating and reducing it either with hydrogen or with an organometallic reducing agent or hydride.

The methods mentioned above are of informative nature and not restricted to the invention.

The methods used depend on the catalysts applied in accordance with the invention:

- 1) Heavy solvents, such as those mentioned above are preferred as stationary phase for soluble catalysts. The products are removed as vapor phase.
- 2) Tube shaped reaction containers are preferred for solid catalysts. The catalyst is obtained by introducing a homogeneous catalytic solution onto the support previously brought in place. Reduction by hydrogen, organometallic reducing agents or hydrides is carried out in the unit.

The mole ratio of hydrogen to acetylenes present may lie in the range of 1 to 1000 and is preferred to be within 2 and 50.

Flowrates depends on the desired yields.

In case of any one of the methods applied, the result is a product stream which contains less than 100 ppm of acetylenes with insignificant loss of diolefins.

The following examples are only used to illustrate the invention and are not restricted to it:

Experiment 1:

This example is used only for comparison purposes. 50 cc of a benzene solution containing 10 vol% isoprene and 1 vol% 2-butyne are introduced into a 100 cc reactor.

The temperature is kept at 20 °C and 5 cc of a catalytic solution is added. This catalytic solution has been obtained by reacting 0.35 mmol of iron stearate with 1.4 mmol of triethylaluminum. Hydrogen pressure is increased to 2 bar and the reactor content is stirred.

The liquid phase is drawn off after 20 minutes and analyzed. 2-Butyne showed a conversion of 95% and the ratio I-butene/1-butene which allows to monitor isoprene consumption is 2.05. 2-butyne is completely converted after 30 minutes and the ratio I-butene/1-butene is 2.3. 1A
Bu

Experiment 2:

Experiment 1 is repeated by substituting 5 cc of cyclopentadiene for 5cc of benzene. Analysis of the product phase after 5 hours shows that 2-butyne has disappeared and that the ratio I-butene/1-butene is 0.18. Cyclopentadiene has not been consumed.

Experiments 3 to 8

Experiment 2 is repeated using different transition metals:

<u>Experiment</u>	<u>Metal</u>	<u>Duration in min</u>	<u>Conversion of 2-butyne</u>	<u>I-butene/1-butene</u>
3	Ni(1)	4	95	2.5
4	Co(1)	10	98	1
5	Pd(2)	5	90	10
6	Mo(1)	300	> 99	0.47
7	Mn(3)	200	25	0.25
8	Cr(1)	300	31	0.23

Experiments 4, 6, 7, and 8 show that a small amount of cyclopentadiene has been hydrogenated. Cyclopentadiene hydrogenation increases in experiment 3 and in particular in experiment 5.

Experiment 5 demonstrates that palladium yields only a very moderate selectivity.

Experiment 9

Experiment 2 was repeated with the hydrogen pressure set at 10 bar. After a reaction time of 1 hour the product was analyzed. Conversion of 2-butyne was above 99% and the ratio i-butene/1-butene was 0.23.

Experiment 10

5 g of catalyst are introduced into a tube-shaped reactor under argon. This catalyst was obtained by impregnating 5 g of silicium dioxide with a benzene solution containing the reaction products of 0.35 mmol of iron stearate and 1.4 mmol triethylaluminum and drying it under vacuum. A benzene solution containing 10 vol% isoprene, 10 vol% cyclopentadiene and 10 vol% of 2-butyne is introduced into the reactor at a flowrate of 1 L/hour and a total pressure of 10 bar at a temperature of 20°C. Analysis of the removed product indicated 95% of 2-butyne conversion and a I-butene/1-butene ratio of 0.2.

Experiment 11

Experiment 10 is repeated with 5 g of catalyst which contains 2% iron. This catalyst was obtained by impregnating silicium dioxide with iron nitrate in an aqueous medium, calcinating and reducing it under hydrogen flow at a temperature of 100°C. Analysis of the product showed that 2-butyne conversion was much lower (= 70%) and that the selectivity, expressed in terms of I-butene/1-butene ratio was 0.2.

Experiment 12

50 cc of a C5 fraction from steam cracking are introduced into a 100 cc reactor. The fraction contains 25 vol% isoprene, 30 vol% cyclopentadiene and 0.5 vol% acetylene; the rest being saturated, olefinic and diolefinic compounds. 5 cc of a solution from the reaction product of 1 mmol iron stearate and 3.5 mmol triisobutylaluminum in decalin is added. The temperature is set at 20 °C, the pressure to 10 bar and the reactor content is stirred. Two hours later, the reaction is stopped and the liquid phase is analyzed. The total acetylene concentration is below 100 ppm. Cyclopentadiene was not converted and the remaining isoprene in the product stream is 24.5 %.

Fe catalyst

Experiment 13

For comparison, hydrogenation of a C4 fraction from steam cracking is carried out using the same catalyst and same reaction conditions. The fraction contains butane, butene, 35vol% of butadiene and 0.7% of various acetylenes. After a reaction time of 0.1 hour, the analysis of the product stream shows 200 ppm of remaining acetylenes and 30.2% butadiene. This leads to the conclusion that selectivity is low in the absence of cyclopentadiene.

Experiment 14

C4 and C5 fractions are blended to obtain a mixture with 15% cyclopentadiene, 0.6% acetylene, 12.5% isoprene and 17.5% butadiene. The experiment is carried out using the

conditions as described in experiment 12. The analysis of the product after one hour of reaction time shows:

Acetylene	< 100 ppm
Cyclopentadiene	15 %
Isoprene	12.35 %
Butadiene	17.05 %

Patent Claims

- Very general!*
- 1) Process for purification of butadiene and/or isoprene containing acetylenic impurities. Hydrogen is brought into contact with a liquid phase containing butadiene and/or isoprene to be purified in the presence of a hydrogenation catalyst. This catalyst contains at least one non-noble metal from the groups IV_A through VII_A and VIII. The liquid phase must contain cyclopentadiene and the reaction temperature must remain below 80°C. 176°F
 - 2) Process according to claim 1 with reaction temperature lying in the range of 10 to 50°C and hydrogen pressure between 0.2 and 70 bar.
 - 3) Process according to claims 1 or 2 where the catalyst is obtained by reacting at least one non-noble metal from groups IV_A through VII_A or VIII with a metalhydride or an organometallic compound.
 - 4) Process according to claim 1 through 3 with the catalyst containing iron.
 - 5) Process according to claim 1 through 3 with the catalyst containing molybdenum.
 - 6) Process according to claim 1 through 3 with the catalyst containing cobalt.
 - 7) Process according to claims 1 through 6 with the liquid phase being a C5 fraction from pyrolysis.
 - 8) Process according to claims 1 through 6 with the liquid phase being a mixture of a C4 and a C5 fraction from pyrolysis.
 - 9) Process according to claims 1 through 8 with the liquid phase containing cyclopentadiene 0.1 to 10 times the weight of isoprene or butadiene.
 - 10) Process according to claims 1 through 8 with the amount of cyclopentadiene in the liquid phase being in the range of 1 to 40 wt%.
 - 11) Process according to claims 1 through 8 with the amount of cyclopentadiene in the liquid phase being in the range of 5 to 40 wt%.

- 12) Process according to claims 1 through 11 with the catalyst being soluble in the liquid phase.
- 13) Process according to claims 1 through 11 with a solid catalyst being arranged in a fixed bed.
- 14) Process according to claims 1 through 13 characterized by the fact the mole ratio of H_2 /acetylene lies between 1 and 1000.